

CARBON BLACK DISPERSION

Patent Number: JP1079279
Publication date: 1989-03-24
Inventor(s): IZUMIBAYASHI MASUJI; others: 04
Applicant(s): NIPPON SHOKUBAI KAGAKU KOGYO CO LTD
Requested Patent: ☐ JP1079279
Application: JP19870236213 19870922
Priority Number(s):
IPC Classification: C09D11/02 ; C09C1/56 ; C09D11/02 ; C09D17/00
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain a carbon black dispersion being in a state of a uniform fine dispersion, excellent in storage stability, capable of being easily dispersed in an ink or a paint and excellent in performances, by dispersing carbon black treated with a polyamine in water or an organic solvent.

CONSTITUTION: A carbon black dispersion is formed by dispersing carbon black treated with at least either a polyamine or a modified polyamine in water and/or an organic solvent. Said polyamine used is a polymer having an MW ≥ 200 , preferably, ≥ 300 and has a polyalkylenepolyamine moiety, and it is a homopolymer, copolymer, block polymer or graft polymer obtained by polymerizing an aziridine compound by ring-opening. Especially, polyethyleneimine is desirable because of its inexpensiveness and industrial availability. Said modified polyamine means a product derived from a polyamine and especially one in which the polyamine is polyethyleneimine is desirable.

⑫ 公開特許公報(A)

昭64-79279

⑬ Int. Cl.⁴C 09 D 11/02
C 09 C 1/56

識別記号

103
CMD
PBJ

庁内整理番号

A-8319-4J ※審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 公開 昭和64年(1989)3月24日

⑮ 発明の名称 カーボンブラック分散液

⑯ 特 願 昭62-236213

⑰ 出 願 昭62(1987)9月22日

⑱ 発 明 者 泉 林 益 次 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内明 者 川 村 清 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内⑲ 発 明 者 谷 森 滋 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内⑳ 発 明 者 有 田 義 広 大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内願 人 日本触媒化学工業株式 大阪府大阪市東区高麗橋5丁目1番地
会社

最終頁に続く

明 細 書

1. 発明の名称

カーボンブラック分散液

2. 特許請求の範囲

1. ポリアミン及びノ又はポリアミンの反応物の1種または2種以上で処理されたカーボンブラックを水及びノ又は有機溶媒に分散してなるカーボンブラック分散液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はカーボンブラックが均一に分散してなり、水性又は油性のインキとして、或いはインキや塗料を製造する際に用いられる顔料ペースト(トナー)として利用できるカーボンブラック分散液に関するものである。

(従来の技術)

カーボンブラック(以下CBと記す)は黒色着色剤としてインキや塗料の分野に於て広く利用されているが、インキや塗料中にCBを均一に分散する為には、一般に、ロールミルやボールミル

などの練合分散機を使用し、多大のエネルギーを消費してCBのストラクチャーや2次凝集を壊す必要がある。更に分散を助け、塗料やインキとして保存中の沈降や凝集を防ぐために界面活性剤や水溶性ポリマー等の分散剤を使用するのが通であるが、この方法を採用しても分散性は充分満足できるものではなく、しかも用いた分散剤がインキや塗料の性能を低下させる欠点を有するものである。

以上の欠点を克服するためにはCBの表面を改質して、分散性を良くする必要がある。そのためいくつかの方法が知られている。例えば、CBの存在下でスチレン等のビニル単量体を重合してグラフト化する方法があるが、この方法もグラフト化率が低い等の理由でCBの分散性を充分改良するまでには到っていないものである。

上述の如きCBを水や有機溶媒に分散したCB分散液及びそれから得られるインキや塗料は製造に多大のエネルギーを要したり、CBの分散や塗料、インキとしての性能が不充分であったりする

特開昭64-79279 (2)

欠点を有していた。

(本発明が改良しようとする問題点)

本発明の目的は、CBが均一に微分散し、保存安定性に優れ、インキや塗料への分散が容易で且つ性能上においても充分満足しうるCB分散液を開発することにある。

(問題点を解決するための手段及び作用)

本発明者らは、ポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBが水や有機溶媒との親和性に富み、これら媒体に優れた分散性を有しているのを、極めて容易にCB分散液を得ることが出来、これをインキ或いはインキや塗料の製造に際して用いられる顔料ペースト(トナー)として利用すると保存安定性や性能の優れたインキや塗料が得られることを見出し本発明に到達したものである。

即ち、本発明はポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBを水及び／又は有機溶媒に分散してなるCB分散液に関するものである。

案的にも入手しやすく好適である。

ポリアミンの変性物とは、これらポリアミンから誘導される変性物のことであり、例えばポリアミンとエビヘロヒドリンとの反応物、ポリアミンとロ-オレフィンオキシドとの反応物、ポリアミンと脂肪族あるいは芳香族カルボン酸またはその無水物との反応物である部分あるいは全アミド化ポリアミン、ポリアミンとアルキルハライドとの反応物である部分あるいは全4級化ポリアミン、ポリアミンとアルキレンオキシドとの反応物等であり、中でも前記と同じ理由でポリアミンがポリエチレンイミンであるものが好適である。

本発明におけるCBとしてはコンタクト法、フアーネス法、サーマル法等、通常公知の方法によって製造されたCBが使用出来るが、その表面に官能基としてカルボキシル基や水酸基及び／又はキノン基を含有するCBを使用するとポリアミン及び／又はその変性物との親和性がすぐれているため、分散性にすぐれた処理されたCBが得られるので好ましい。

本発明に用いられるポリアミンとは分子量200以上好ましくは300以上でポリアルキレンポリアミン部分を有するポリマーであり、アジリジン化合物を同量重合して得られるホモポリマー、コポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーである。例えば、

① エチレンイミン、プロピレンイミンをそれぞれ単独重合して得られるポリエチレンイミン、ポリプロピレンイミン、

② それらアジリジン化合物を共重合して得られるコポリマー、

③ 脂肪族あるいは芳香族ジカルボン酸とジエチレントリアミンとの重縮合反応物であるポリアミドポリアミンおよび更にアジリジン化合物をグラフト重合したポリアミドポリアミン、

④ ポリアルキレンオキシドとエビヘロヒドリンとの反応物であるヘロヒドリン末端ポリアルキレンオキシドにアジリジン化合物を付加重合して得られるブロックポリマー、

等であり、中でもポリエチレンイミンが安価で工

本発明に於て表面処理されたCBを製造する方法としては、例えば

(1) CBとポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の一種又は二種以上(以下、該ポリマーという)とを0~300℃、好ましくは20~250℃の温度条件下で撹拌混合して表面処理する方法、

(2) 適当な溶媒中でCBと該ポリマーとを、0~300℃、好ましくは20~250℃の温度条件下で撹拌混合し、溶媒を適当な方法で除去、乾燥する方法、
等があげられる。

CBを該ポリマーで処理する際の温度は前記の条件下で行うが300℃以上の場合には、該ポリマーの変質等がおこり好ましくない。

またCBを該ポリマーで処理するに際して、その比率は制限ないが、CBの表面処理に均一性を与え、CBと該ポリマーとを強固に結合させ、得られた表面処理されたCBの分散性を高めるためにCB/該ポリマーの重量比を100/1~1000とするのが好ましく、より好ましくは

100/5~500の範囲である。

また、CBを該ポリマーで処理するに際しては必要により抗酸化剤、熱安定剤、界面活性剤、潤滑剤、該ポリマー以外のポリマー成分を併用してもよいし、CBと該ポリマーとの反応後、抗酸化剤、熱安定剤等を適時加えることも出来る。

本発明において、該ポリマーによるCBの処理を、前記(2)の方法、即ち、CBと該ポリマーを水及び／又は有機溶媒の存在下で撹拌混合した場合は、本発明のCB分散液を直接得ることができ、一方、CBの処理を前記(1)の方法、即ち、CBと該ポリマーのみを撹拌混合して行った場合は、処理されたCBを水及び／又は有機溶媒に分散することによりCB分散液を得ることができる。処理されたCBを分散するに当っては、通常CBを媒体に分散させる為に行なわれるローラミル、ボールミル等の練合機を用いて高剪断力下に練合する方法を用いる必要はなく常温或いは加温下、表面処理されたCBと水及び／又は有機溶媒とを、例えばプロペラ羽根や攪拌羽根を具備する撹拌機

散安定性の良い着色力に優れたインキとして、該CB分散液をそのまま或いは適宜必要な成分を追加して使用することが出来る。更に本発明のCB分散液はインキ、塗料、プラスチック等の調色用顔料ペースト(黒色トナー)として使用することができ、インキ、塗料、プラスチックに対して容易に分散させることができ、しかもそれらの性能を低下させることがない。

(実施例)

以下、実施例により本発明を詳細に説明するが本発明は以下の実施例によって限定されるものではない。尚、例中の部は重量部を、%は重量%をそれぞれ示す。

参考例1~5

表1に示すCBとポリアミン或いはその変性物をラボプラストミル(東洋精機(株)製)を用いて第1表に示す温度、時間条件下に100rpmで混練反応し、冷却後粉碎して表面処理された~~カ~~^{CB}(1)~(5)を得た。

により撹拌するだけで~~カ~~^{CB}分散液を得ることができる。

本発明のCB分散液は、そのままインキとして、或いは顔料ペースト(トナー)として使用できるものであるが、必要であれば各用途で公知の各種添加剤を使用することも出来る。

(発明の効果)

本発明の~~カ~~^{CB}分散液は、ポリアミン及び／又はポリアミンの変性物の1種または2種以上で処理されたCBを含有する。ポリアミン或いはその変性物はCBの表面を極めて効率よく処理して改質することが可能であり、得られる処理されたCBは、水や各種の有機溶媒への分散性に優れたものであるために、本発明のCB分散液はCBが均一にミクロ分散しており、更に各種の樹脂との相溶性にも優れたものであるために、それらとの混和も極めて容易に行い得るものである。従って、本発明のCB分散液は、着色剤として各種の用途に使用することができ、例えば、水性又は油性の筆記用、情報記録用、或いは印刷用の分

比較参考例1

公知のCB表面処理法であるビニルモノマーのCBへのグラフト化を行った。ジメチルアミノエチルメタクリレート10部及びヒドロキシエチルアクリレート10部とCB MA-600 10部を窒素ガス気流下、140℃で5時間加熱した後、冷却し、~~カ~~^{CB}ヘキササン中に再沈澱して、比較用の表面処理された~~カ~~^{CB}(1)を得た。

参考例	顔料の分散された分散液	顔料	分散液の組成	分散液の濃度	分散液の粘度	分散液の比重	分散液の温度
1	(I)	MA-600 (三葉化成工業)	ポリエチレンイミン(日本触媒) (分子重約3万)	SP-300	1/1	150℃ -30分	
2	(II)		ポリエチレンイミン・エポキシ 樹脂(分子重約1 万)・四メチルセレン 酸(分子重約5.2万)の 混合物	SP-300	1/1	150℃ -10分	
3	(III)		エポキシ樹脂(分子重約1 万)・四メチルセレン 酸(分子重約5.2万)の 混合物	SP-300	2/1	150℃ -30分	
4	(IV)	MA-100R (三葉化成工業)	ポリエチレンイミン(分子重 約1200)・四メチルセレン 酸(分子重約5.2万)の 混合物	SP-300	1/1	150℃ -10分	
5	(V)		エポキシ樹脂(分子重約1 万)・四メチルセレン 酸(分子重約5.2万)の 混合物	SP-300	1/1	150℃ -30分	

表 1

C B 分散液	粒 径 μm
(I)	0.04
(II)	0.05
(III)	0.06
(IV)	0.04
(V)	0.05
比較用(I)	1.2
未処理 C B	5.0

実施例 2

実施例 1 で得られた C B 分散液 (I) ~ (V) 及び比較用 C B 分散液 (I) を顔料ペーストとして用い市販の顔料用アクリルエマルジョンである、アクリエト SP-76 (日本触媒化学工業 (株) 製) に添加し、プロペラ羽根付き攪拌機で攪拌して PWC = 5 % の黒色エナメルを調製した。エナメルを 1 ヶ月放置した後の顔料の分散状態を観察した。結果を表 2 に示す。未処理の C B についても同様の方法

実施例 1

参考例 1 ~ 5 で得られた表面処理された C B (I) ~ (V) 及び比較参考例 1 で得られた比較用の表面処理された C B (I) の各々を分散液中 C B の含有量が 30 % となる量で水 / イソプロパノール = 2 / 1 の混合溶媒に加え、プロペラ羽根付き攪拌機で攪拌することにより C B 分散液 (I) ~ (V) 及び比較用の C B 分散液 (I) を得た。各分散液中の C B の粒径を遠心沈降法によって測定した。測定時の C B 濃度は光透過率が最適な範囲となるように水 / イソプロパノール = 2 / 1 の混合溶媒で調整した。測定値を未処理の C B の粒径と共に表 1 に示す。

でエナメルの作成を試みたが、C B の凝集が起これず C B の均一に分散したエナメルが得られなかった。

表 2

C B 分散液	顔料の分散状態
(I)	顔料の分散なし
(II)	同上
(III)	ごくわずかに顔料の分散あり
(IV)	顔料の分散なし
(V)	顔料の分散なし
比較用 (I)	顔料の分散あり

実施例 3

参考例 1, 2 及び 4 で得られた表面処理された C B (I), (II) 及び (IV) を用いて表 3 に示した配合で C B 分散液を調製しインキとしての評価を行った。又、比較の為に公知の方法で作成した顔料ペーストを使用したインキも調製し、得られた C B 分散液 (インキ) をサインペンに充填して 記性

分散液組成					備 記 性	
表面処理 されたCB	エタレン グリコール	バインダー	防腐剤	水	充満試験	キャップ をして6 ヶ月保存後
(1) 3.5	5部	0部	0.1部	59.9部	○	○
(2) 3.5	5	0	0.1	59.9	○	○
(3) 2.5	5	0	0.1	69.9	○	○
(4) 4.0	5	0	0.1	54.9	○	○
(5) 3.5	5	0	0.1	59.9	○	○
比較用(1) 4.0	5	0	0.1	54.9	×	
公知の試 料ペース ト (注1)		アクリルエ ステレン (注2)				
3.5	5	3.0	0.1	29.9	×	×

(注1) MA-100R 50部、ノボール 100部 15部、

水、3.5部を混合し、ローミルで混合した。

(注2) アクリルセリト 25.9部 (日本触媒化学工業(株)製

アクリルエステレン、不揮発分3.7部)

(注3) 3000字標記した時の筆跡の消滅を判定した。

○→カスレなし

△→カスレやや発生

×→カスレ多く試験不能

第1頁の続き

⑨Int.Cl.⁴C 09 D 11/02
17/00

識別記号

PTF
PUJ

庁内整理番号

8416-4J
8416-4J

⑩発 明 者 佐 野

禎 則

大阪府吹田市西御旅町5番8号 日本触媒化学工業株式会
社中央研究所内

Title

Branched polymer-grafted **carbon black** with a high percentage of grafting: postgrafting of polyesters from grafted polymer chains on **carbon black** surface.

Author

Tsubokawa, Norio (Niigata Univ, Ikarashi, Jpn); Fujiki, Kazuhiro

Publication Source

Kobunshi Ronbunshu/Japanese Journal of Polymer Science and Technology v 50 n 4 1993 p 235-241
CODEN: KBRBA3 ISSN: 0386-2186

Publication Year

1993

Document Type

Journal

Treatment Code

Experimental

Language

Japanese

Abstract

To prepare a branched polymer-grafted **carbon black** with a high percentage of grafting, the postgrafting of polyesters from previously grafted polymer chain on the **carbon black** surface was investigated. For the initiation of postgraft polymerization from grafted polymer chains on the **carbon black** surface, poly (potassium acrylate) (PPA) and poly(styrene-co-PA) were grafted onto the **carbon black** surface by the polymerization and copolymerization of the corresponding vinyl monomers initiated by azo groups introduced onto the surface. The anionic ring-opening alternating copolymerizations of epoxides with cyclic acid anhydrides were successfully initiated by pendant potassium **carboxylate** groups of grafted PPA and poly (styrene-co-PA) on the **carbon black** surface. During the polymerization, the corresponding polyesters were effectively grafted from these grafted polymer chains to give branched polymer-grafted **carbon black** with a high percentage of grafting; the percentage of grafting of polyester onto PPA was determined to be 17.1 approximately equals 116.5 %. The rate of the postgraft polymerization of epoxides with cyclic acid anhydrides and grafting of polyester were remarkably affected by the structure of grafted PPA and poly (styrene-co-PA) and the solubility of these grafted polymer chains in the polymerization system. The branched polymer-grafted **carbon black** with a high percentage of grafting produced a stable colloidal **dispersion** in organic solvents. (Author abstract) 7 Refs.

Accession Number

1993(45):207 COMPENDEX

Title

Grafting of polymers with controlled molecular weight onto **carbon black** surface.

Author

Yoshikawa, Sachio (Niigata Univ, Niigata, Jpn); Tsubokawa, Norio

Publication Source

Polymer Journal v 28 n 4 1996.p 317-322

CODEN: POLJE8 ISSN: 0032-3896

Publication Year

1996

Document Type

Journal

Treatment Code

Experimental

Language

English

Abstract

To **graft** polymers with controlled molecular weight and narrow molecular weight distribution, the grafting of polymers onto **carbon black** surface by the termination of living polymer cation with nucleophilic groups, such as amino groups and sodium phenolate and sodium **carboxylate** groups, introduced onto the surface was investigated. The introduction of amino groups onto the **carbon black** surface was achieved by the reduction of nitro groups introduced by the nitration of surface aromatic rings. Sodium phenolate and sodium **carboxylate** groups were introduced onto the surface by the treatment of surface **carboxyl** and phenolic hydroxyl groups with sodium hydroxide. These nucleophilic groups on **carbon black** readily reacted with living poly(isobutyl vinyl ether) (poly(IBVE)) cation, and poly(IBVE) with controlled molecular weight and narrow molecular weight distribution was grafted onto the surface. By the termination of living poly(2-methyl-2-oxazoline) (poly(MeOZO)) cation with these nucleophilic groups on **carbon black**, poly(MeOZO) was also grafted onto the surface. The mole number of grafted polymer chain on **carbon black** surface decreased with increasing molecular weight of the living polymer, because the steric hindrance of **carbon black** surface increased with increasing molecular weight of living polymer. The **dispersibility** of **carbon black** was remarkably improved by the grafting of polymers onto the surface. (Author abstract) 25 Refs.

Accession Number

1996(32):1833 COMPENDEX

